

CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE Co(II): CARACTERIZACIÓN, MECANISMO DE ACTIVACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y APLICABILIDAD.

Lombardo Lupano, Lucía Victoria^{a,b}; Lázaro Martínez, Juan Manuel^{a,b}; Piehl, Lidia^a; Rubín de Celis, Emilio^a; Campo Dall'Orto, Viviana^{a,b}.

^aUBA, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Junín 956, CABA (1113). ^bCONICET.
E-mail: vcdall@ffyb.uba.ar

Introducción:

En nuestro grupo de trabajo hemos sintetizado diferentes polianfolitos derivados de ácido metacrílico, etilenglicol diglicidil éter y una variedad de heterociclos (Poly(EGDE-MAA-Het)), mediante una estrategia de síntesis original, en un solo paso [1-4].

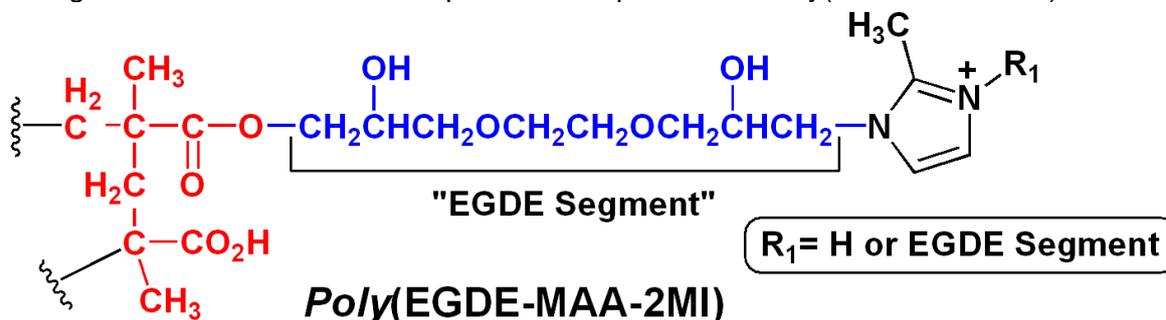
Sus complejos con Cu(II) demostraron ser aptos en la activación de peróxido de hidrógeno, con generación de radicales OH[•] y oxígeno molecular, con aplicación en la degradación de colorantes azo y de colorfenoles [5,6].

En este trabajo presentamos la preparación y aplicaciones de Co(II)-Poly(EGDE-MAA-2MI), el complejo de un polianfolito derivado de 2-metilimidazol con iones Co(II).

Resultados:

Caracterización del complejo Co(II)-Poly(EGDE-MAA-2MI):

La Figura 1 muestra la estructura probable del polianfolito Poly(EGDE-MAA-2MI).



La isoterma de adsorción del ion Co(II) fue modelada para obtener los parámetros.

Los mejores ajustes se obtuvieron con los modelos de Freundlich y de Temkin, de acuerdo con el criterio de Akaike. La isoterma de Freundlich asume que la adsorción del catión ocurre sobre una superficie heterogénea y que la energía de adsorción decrece exponencialmente con el grado de ocupación de los sitios del polímero. Esta heterogeneidad podría deberse a que la interacción de Co(II) con los restos RCO₂⁻ puede ser energéticamente diferente de la interacción con 2MI. El parámetro K_F fue estimado en $39 \pm 2 \text{ M}^{-1}$, y el parámetro n en 5.9 ± 0.3 (ec. 1).

$$q = K_F \times C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

La isoterma de Temkin sugiere una distribución equitativa de energías de unión sobre los sitios de la superficie del material, y asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa decrece linealmente con el grado de ocupación debido a las interacciones sobre la superficie.

De acuerdo con el modelo de Langmuir, la máxima capacidad de carga para Co(II) es superior a 18 mg g^{-1} .

Mecanismo de activación de peróxido de hidrógeno:

Existe evidencia experimental de la actividad catalítica de Co(II)-Poly(EGDE-MAA-2MI) en la activación de H₂O₂. Cuando 200 mg del complejo fueron puestos en contacto con 200 mL de H₂O₂ en Na₂SO₄ 0.1 M a pH 6.0, se observó una caída exponencial en la concentración de peróxido que ajustó a un modelo cinético empírico de pseudo-primer orden (ec. 2).

$$[H_2O_2]_t = [H_2O_2]_{\infty} + [H_2O_2]_1 \times e^{(-k \times t)} \quad (2)$$

La Tabla 1 muestra los parámetros en función de la concentración inicial de peróxido ([H₂O₂]₀):

Parámetros [H ₂ O ₂] ₀	[H ₂ O ₂] _∞ (mM)	[H ₂ O ₂] ₁ (mM)	k (min ⁻¹)	R ²
42.4 mM	37.5 ± 0.3	4.6 ± 0.5	0.076 ± 0.019	0.9642
0.98 mM	0.29 ± 0.09	0.65 ± 0.08	0.0075 ± 0.0016	0.9850

La menor concentración inicial de peróxido produjo un mayor porcentaje de conversión de sustrato (66 % vs 10.8 %) pero con una constante de velocidad 10 veces menor.

La activación de H₂O₂ previamente estudiada con complejos de Cu(II) había dado lugar a la formación de radicales libres [5]. Para demostrar su presencia en este sistema se empleó la técnica de espectroscopía de spin electrónico (ESR). La Figura 2 exhibe la señal que generó la suspensión acuosa del complejo Co(II)-Poly(EGDE-MAA-2MI) luego de 10 minutos de contacto con H₂O₂ en una concentración inicial de 50 mM, confirmando así la formación de radicales libres. La Figura 3 exhibe el perfil de concentración de la especie detectada monitoreando el pico a 3465 G; se observó un incremento brusco en los primeros 10 minutos y posteriormente una lenta disminución de la concentración del radical.

Figura 2.

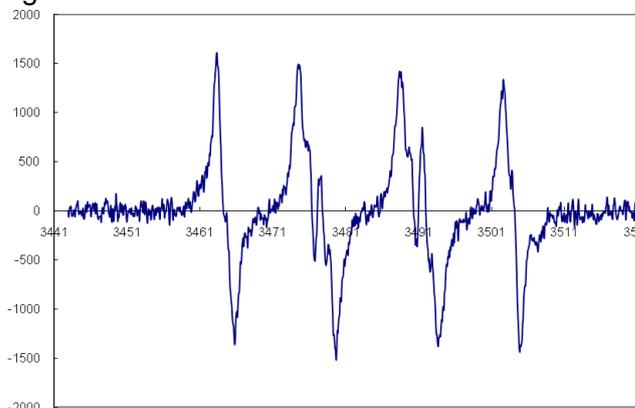
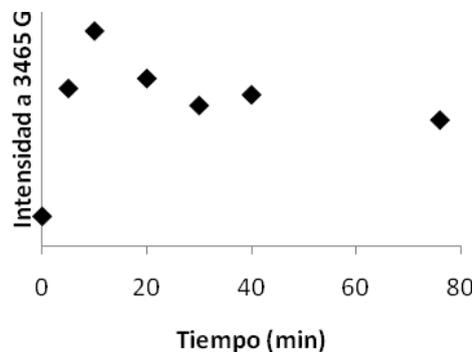


Figura 3.

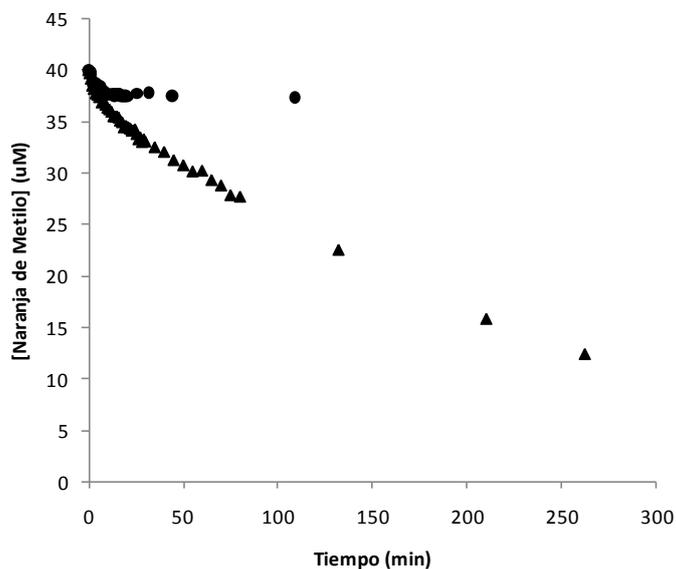


Degradación de un colorante azo:

Se estudió la decoloración de Naranja de Metilo por acción de H₂O₂ en presencia del complejo Co(II)-Poly(EGDE-MAA-2MI), teniendo en cuenta que las especies radicales poseen efectos deletéreos sobre compuestos orgánicos. La Figura 4 muestra el perfil de concentración del colorante en 100 mL de solución de Na₂SO₄ 0.1 M en contacto con 100 mg del catalizador, en ausencia (●) y en presencia (▲) de H₂O₂ 50 mM, a pH 6.0. En el primer caso, la disminución de concentración se debió a que un cierto porcentaje del colorante se adsorbió al catalizador. En presencia de peróxido se observó una cinética de pseudo-primer orden en la decoloración, con una tendencia a la decoloración del 88% del mismo y una constante de $4.8 \pm 0.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. En ausencia de catalizador no se observaron cambios significativos en la concentración del

colorante. El complejo conservó su actividad catalítica luego de tres ciclos de decoloración.

Figura 4.



Conclusiones:

Se obtuvo un complejo de Co(II) con Poly(EGDE-MAA-2MI) con actividad catalítica en la activación de peróxido de hidrógeno. Los radicales libres generados exhibieron una acción deletérea sobre los grupos cromóforos presentes en el colorante azo Naranja de Metilo.

Referencias:

- 1- M. F. Leal Denis, R. R. Carballo, A. J. Spiaggi, P. C. Dabas, V. Campo Dall' Orto*, J. M. Lázaro Martínez, G. Y. Buldain*. *React. Funct. Polym.* 68(1) (2008) 169-181.
- 2- J. M. Lázaro Martínez, M. F. Leal Denis, V. Campo Dall' Orto* and G. Y. Buldain*. *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 392-407.
- 3- J. M. Lázaro Martínez, A. K. Chattah, G. A. Monti, M. F. Leal Denis, G. Y. Buldain, Viviana Campo Dall' Orto. *Polymer*, 49 (2008) 5482–5489.
- 4- JM Lázaro Martínez, AK Chattah, Rosa M. Torres Sánchez, Graciela Y. Buldain, V. Campo Dall' Orto. *Polymer* 53 (2012) 1288-1297.
- 5- J. M. Lázaro Martínez, M. F. Leal Denis, L. L. Piehl, E. Rubín de Celis, G. Y. Buldain, V. Campo Dall' Orto*. *Appl. Catal. B*, 82 (2008) 273-283.
- 6- JM Lázaro Martínez, E Rodríguez-Castellón, RM Torres Sánchez, LR Denaday, GY Buldain, V Campo Dall' Orto. *J. Mol. Catal A: Chem.* 339 (2011) 43-51.